

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01J 38/06, 21/20, 29/38, C08G 65/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/43124 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Juli 2000 (27.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00432 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Januar 2000 (20.01.00) (30) Prioritätsdaten: 199 02 093.0 20. Januar 1999 (20.01.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENER, Volkm [DE/DE]; Kaiserstuhl 39, D-67434 Neustadt (DE). ELLER, Karsten [DE/DE]; Bayernstr. 45, D-67061 Ludwigshafen (DE). MEIER, Anton [DE/DE]; Peter-Paul-Rubens-Str. 8a, D-67134 Birkenheide (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietstr. 10, D-67549 Worms (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PROCESSING pTHF POLYMERIZATION CATALYSTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG VON pTHF-POLYMERISATIONSKATALYSATOREN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for processing at least partly deactivated polymerization catalysts for the polymerization or copolymerization of THF which are contaminated with the polymerization or copolymerization products of THF. The inventive method comprises the following steps: (a) purifying in a first step the polymerization catalyst by treating it with water vapor at a temperature of 80 to 250 °C and a pressure of 0.5 to 40 bar and preferably (b) regenerating the purified polymerization catalyst in a second step.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Aufarbeitung von zumindest teilweise deaktivierten Polymerisationskatalysatoren für die Polymerisation oder Co-Polymerisation von THF, die mit den Produkten der Polymerisation bzw. Co-Polymerisation von THF verunreinigt sind, bei dem (a) in einem ersten Schritt der Polymerisationskatalysator durch Behandlung mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 80 bis 250 °C und einem Druck von 0,5 bis 40 bar gereinigt wird und vorzugsweise (b) in einem zweiten Schritt der gereinigte Polymerisationskatalysator regeneriert wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Aufarbeitung von pTHF-Polymerisationskatalysatoren

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von zumindest teilweise desaktivierten Polymerisationskatalysatoren sowie die Verwendung der aufgear-

10 beiteten Polymerisationskatalysatoren.

Es ist bekannt, Schichtsilikate wie Smectite, Kaolin und Attapulgit als Polymerisationskatalysatoren für die Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF) zu Polytetrahydrofuran (pTHF) einzusetzen, wobei die Polymerisation in Gegenwart von

15 Telogenen durchgeführt werden kann. So wird beispielsweise der zur Klasse der Smectite gehörende Montmorillonit für die Polymerisation von THF in Gegenwart von Acetanhydrid als Telogen zu pTHF-Diacetat eingesetzt. Durch Copolymerisation von THF mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, beispielsweise mit Kaolin oder Attapulgit als Katalysatoren, werden Polybutylenalkylenglykoether

20 erhalten.

Mit zunehmender Dauer ihres Einsatzes als Polymerisationskatalysatoren verlieren die Schichtsilikate an katalytischer Aktivität und müssen schließlich ausgewechselt werden. Das Auswechseln des gebrauchten, desaktivierten Katalysators

25 ist jedoch mit einer aufwendigen Reinigungsprozedur verbunden, durch die der gebrauchte Katalysator von anhaftenden Produkten der Polymerisationsreaktion befreit wird. Der Reinigungsprozeß ist u.a. notwendig, um die Rieselfähigkeit der Katalysatorschüttung wiederherzustellen, so daß der Katalysator problemlos durch Absaugen aus dem Polymerisationsreaktor entfernt werden kann. Dabei wird üblicherweise so vorgegangen, daß der gebrauchte, mit hochviskosem pTHF-Diacetat

30 verunreinigte Katalysator beispielsweise wie in der US-A 5,268,345 beschrieben mit Wasser und Methanol gewaschen wird. Um den Katalysator von anhaftendem

Extraktionsmittel zu befreien, muß vor dem Absaugen der Katalysatorschüttung diese noch mehrmals mit Wasser gespült werden. Dabei fallen große Mengen an Spülwasser an, die mit dem Extraktionsmittel belastet sind. Die beschriebene Reinigungsprozedur ist zeitaufwendig und kostenintensiv. Die angefallenen großen Mengen an lösungsmittelhaltigem Spülwasser müssen aufgearbeitet werden. Der ausgebaute Katalysator ist in der Regel auch nach dieser Reinigungsprozedur noch so stark mit Lösungsmittel belastet, daß er die für eine Deponierung des Katalysators in Deutschland vorgeschriebenen Schadstoff-Grenzwerte nicht erreicht und verbrannt werden muß.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Aufarbeitung von gebrauchten Polymerisationskatalysatoren für die Polymerisation von THF bereit zu stellen, das einen schnellen und kostengünstigen Katalysatorwechsel erlaubt, und bei dem ein aufbereiteter Katalysator erhalten wird, der von Schadstoffen weitgehend befreit ist und deponiert werden kann.

Gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Aufarbeitung von zumindest teilweise desaktivierten Polymerisationskatalysatoren für die Polymerisation oder Co-Polymerisation von THF, die mit den Produkten der Polymerisation bzw. Co-Polymerisation von THF verunreinigt sind, bei dem der Polymerisationskatalysator durch Behandlung mit Wasserdampf bei einer Temperatur von im allgemeinen 80 bis 250 °C, bevorzugt 100 bis 200°C und einem Absolutdruck von im allgemeinen 0,5 bis 40 bar, bevorzugt 1 bis 16 bar gereinigt wird. Der gereinigte Polymerisationskatalysator kann in einem zweiten Schritt deponiert, regeneriert, in sonstiger Weise verwendet oder verbrannt werden. In sonstiger Weise verwendet wird der gereinigte Polymerisationskatalysator beispielsweise zur Depolymerisation von nicht spezifikationsgerechtem pTHF.

Vorzugsweise wird der gereinigte Polymerisationskatalysator regeneriert. Bevorzugt ist also ein Verfahren zur Aufarbeitung von Polymerisationskatalysatoren mit mindestens zwei Schritten, bei dem

- (a) in einem ersten Schritt der Polymerisationskatalysator in der vorstehend beschriebenen Weise gereinigt wird, und
- (b) der gereinigte Polymerisationskatalysator regeneriert wird.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zur Aufarbeitung von zumindest teilweise desaktivierten Polymerisationskatalysatoren für die Polymerisation oder Co-Polymerisation von THF eingesetzt. Teilweise desaktiviert ist der Polymerisationskatalysator dann, wenn er seine ursprüngliche katalytische Aktivität verloren
10 hat und/oder wenn die Farbzahl des Polymerisats die Spezifikationsgrenze überschreitet. Ein teilweise desaktivierter Polymerisationskatalysator kann beispielsweise noch eine Restaktivität von 80 % der ursprünglichen Aktivität aufweisen. Es können Polymerisationskatalysatoren aufgearbeitet werden, die für die Polymerisation von THF zu pTHF oder für die Co-Polymerisation von THF mit Al-
15 kyllenoxiden, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid, zu den entsprechenden Polybutylenalkylenglykolethern eingesetzt wurden, wobei sowohl die Polymerisation als auch die Co-Polymerisation in Gegenwart von Telogenen durchgeführt worden sein kann. Telogenen sind beispielsweise Wasser, ein- und mehrwertige Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglykol, Butylenglykol, Glycerin,
20 Neopentylglykol, 1,4-Butandiol, ferner aliphatische Carbonsäuren mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, und aromatische Carbonsäuren wie Benzoesäure, sowie deren Anhydride.

Die zumindest teilweise desaktivierten Polymerisationskatalysatoren sind mit den
25 Produkten der Polymerisation bzw. Co-Polymerisation verunreinigt. Produkte der Polymerisation bzw. Co-Polymerisation sind pTHF, Polybutylenalkylenglykolether bzw. deren Reaktionsprodukte mit den genannten Telogenen.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Aufarbeitung von Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Silikaten eingesetzt. Polymerisations-
30 katalysatoren auf der Basis von Silikaten sind natürlich vorkommende oder künstlich hergestellte Schichtsilikate, wie die natürlich vorkommenden Smectite,

insbesondere Natrium- oder Kalziummontmorillonit, ferner Kaolin, Attapulgit und Sepiolit. Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Silikaten sind auch Zeolithe. Die genannten Silikate, bzw. Schichtsilikate werden üblicherweise durch Behandlung mit Säuren aktiviert und anschließend kalziniert. Durch die Säurebe-
5 handlung werden in den Tonmineralien durch Ionenaustausch saure Zentren geschaffen und/oder die Oberfläche des Katalysators vergrößert. Einige Mineralien, wie Attapulgit und Sepiolit, weisen auch ohne Säurebehandlung in ausreichendem Maße saure Zentren auf. Saure Zentren können auch durch Kalzinierung von Ammoniumverbindungen der betreffenden Mineralien erhalten werden.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Polymerisationskatalysatoren für die Polymerisation oder Co-Polymerisation von THF auf der Basis von Schichtsilikaten, insbesondere von säureaktiviertem Montmorillonit aufgearbeitet. Insbesondere werden solche Polymerisationskataly-
15 satoren für die Polymerisation von THF in Gegenwart von Acetanhydrid als Telo- gen zu pTHF-Diacetat aufgearbeitet. Letztere sind hauptsächlich mit pTHF-Diacetat verunreinigt.

In einem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Polymerisationskatalysator mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 80 bis 250°C, bevor-
20 zugt von 100 bis 200°C und einem Absolutdruck von 0,5 bis 40 bar, bevorzugt von 1 bis 16 bar, behandelt. Dazu kann der gebrauchte Polymerisationskatalysator in dem Polymerisationsreaktor belassen werden und, ggf. nach Ablassen der Reaktionsmischung, auf den Polymerisationsreaktor Wasserdampf aufgegeben wer-
25 den. Bei der angegebenen Temperatur und dem angegebenen Druck kommt es zur hydrolytischen Spaltung der Polymermoleküle in niedermolekularen Einheiten, welche ohne weiteres durch den Wasserdampf aus dem Polymerisationskatalysator herausgelöst und abtransportiert werden. Beispielsweise kommt es bei mit pTHF-Diacetat verunreinigten Polymerisationskatalysatoren zur Hydrolyse unter
30 Abspaltung von Essigsäure und anschließender Depolymerisation von pTHF zu THF und THF-Oligomeren. Durch die hydrolytische Spaltung und Depolymerisation des hochviskosen pTHF wird die Rieselfähigkeit des Polymerisationskataly-

sators wieder hergestellt, so daß dieser problemlos aus dem Polymerisationsreaktor entfernt werden kann. Es können auf diese Weise beliebige Katalysatorschüttungen in beliebigen Reaktionsapparaten aufbereitet werden. Beispielsweise kann der Katalysator in Form von Split, Strängen, Kugeln oder sonstigen Formkörpern vorliegen. Der gereinigte Katalysator kann beispielsweise durch Absaugen aus dem Polymerisationsreaktor oder durch Ablassen nach unten entfernt werden.

Durch die Wasserdampfbehandlung werden die Polymerisationskatalysatoren soweit gereinigt, daß die organischen Bestandteile, gemessen als Glühverlust des Trockenrückstandes, weniger als 10 Gew.-% betragen und der TOC-Gehalt (total organic carbon) im Eluat des wasserdampfbehandelten Katalysators < 200 mg/l ist. Organische Bestandteile sind das Polymerisationsprodukt sowie deren oligomeren bzw. monomeren Abbauprodukte, beispielsweise pTHF-Diacetat, pTHF, oligomere Butylenether, THF und 1,4-Butandiol. Beispielsweise kann in Schritt (a) eine Behandlungszeit von 24 h bis 96 h ausreichend sein, um den Gehalt der Polymerisationskatalysatoren an organischen Bestandteilen auf < 10 Gew.-% Glühverlust und < 200 mg/l TOC im Eluat zu verringern. Vorzugsweise beträgt die Behandlungszeit 30 h bis 70 h, wobei die Behandlungszeit abhängig von der Reaktorgröße ist und dementsprechend auch viel größer oder viel kleiner sein kann.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der gereinigte Polymerisationskatalysator anschließend deponiert. Durch den geringen Gehalt der Polymerisationskatalysatoren an organischen Bestandteilen, insbesondere an löslichen organischen Bestandteilen wie THF, kann dieser deponiert werden und muß nicht verbrannt werden. Gereinigte Polymerisationskatalysatoren, die deponiert werden, weisen vorzugsweise einen Gehalt an organischen Bestandteilen von < 10 Gew.-% Glühverlust des Trockenrückstandes und < 200 mg/l TOC im Eluat auf.

Der gereinigte Polymerisationkatalysator kann auch zur Depolymerisation von pTHF verwendet werden. Vorzugsweise handelt es sich bei letzterem um nicht spezifikationsgerechtes pTHF mit einer anderen als der gewünschten Molmasse.

- 5 Vorzugsweise wird jedoch in einem zweiten Schritt (b) der gereinigte Polymerisationskatalysator regeneriert.

Regeneriert wird der gereinigte Polymerisationskatalysator durch Kalzinieren in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur $> 200^{\circ}\text{C}$. Gereinigte
10 Polymerisationskatalysatoren, die regeneriert werden, weisen vorzugsweise einen Gehalt an organischen Bestandteilen von < 5 Gew.-% Glühverlust des Trockenrückstandes auf. Die Kalzinierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 400 bis 800°C , besonders bevorzugt von 450 bis 600°C durchgeführt. Kalzinierungstemperaturen unterhalb 200°C reichen im allgemeinen nicht aus, um die
15 nach der Dampfbehandlung (Schritt (a)) noch vorhandenen organischen Bestandteile zu entfernen. Kalzinierungstemperaturen oberhalb 800°C bewirken im allgemeinen eine Veränderung der Katalysatoreigenschaften, so daß dieser nach der Regenerierung nicht mehr die ursprüngliche Aktivität aufweist. Die Dauer der Kalzinierung richtet sich sowohl nach der Menge der noch in dem Katalysator
20 enthaltenen organischen Bestandteile als auch nach der Kalzinierungstemperatur. Im allgemeinen wird eine Kalzinierungszeit von 0,5 bis 24 h ausreichend sein. Bevorzugt beträgt die Kalzinierungszeit von 0,5 bis 10 h, besonders bevorzugt von 0,7 bis 5 h.

- 25 Der Katalysator wird in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre kalziniert. Die Kalzinierung kann beispielsweise an der Luft durchgeführt werden. Es kann aber auch die Kalzinierung in einer Inertgasatmosphäre aus z.B. Stickstoff begonnen werden und dieser in steigendem Maße Sauerstoff oder Luft zugemischt werden. Dadurch kann eine zu heftige Verbrennung der oxidierbaren organischen Be-
30 standteile bei der Kalzinierung und eine dadurch bedingte lokale Überhitzung des Katalysators vermieden werden. Die Sauerstoff- bzw. Inertgaszufuhr kann zweckmäßigerweise über eine Temperaturmessung gesteuert werden.

Die Kalzinierung der Polymerisationskatalysatoren kann in den üblicherweise verwendeten Kalziniervorrichtungen durchgeführt werden. Beispiele sind Hor-

denöfen, Schachtöfen, Drehrohröfen oder Bandkalzinierer. Bevorzugt wird die Kalzinierung in Drehrohröfen oder Bandkalzinierern durchgeführt. Es kann auch

5 eine *in-situ* Kalzinierung in dem Polymerisationsreaktor selbst durchgeführt werden. Dadurch kann der Aus- und Einbau des Katalysators zum Zwecke der Regenerierung vermieden werden. Vorzugsweise wird der gereinigte Katalysator mit vorgeheiztem Stickstoff auf die Kalzinierungstemperatur gebracht und durch Zu-

dosierung von Sauerstoff oder Luft regeneriert.

10

Durch die Kalzinierung wird die Aktivität des Polymerisationskatalysators soweit wieder hergestellt, daß dieser erneut für die Polymerisation oder Co-

Polymerisation von THF, vorzugsweise in Gegenwart von Telogenen, wiederverwendet werden kann. Dazu wird der regenerierte Polymerisationskatalysator ge-

15 gegebenenfalls erneut in den Polymerisationsreaktor eingebaut und ggf. in Gegenwart von Telogenen wie Acetanhydrid polymerisiert.

Die Erfindung wird durch das nachfolgenden Beispiel näher erläutert:

20 BEISPIEL

In einem Polymerisationsreaktor für die Polymerisation von THF in Gegenwart von Acetanhydrid zu pTHF-Diacetat, bestehend aus einem Reaktionsrohr von 15 cm lichter Weite, wurde die Katalysatorschüttung aus aktivierter Tonerde in Form

25 von 2,5 mm dicken Strängen nach einer Standzeit von 9 Monaten wie folgt aufbereitet: über eine Dampfleitung wurde Wasserdampf von 5 bar absolut und 150°C von oben auf die Katalysatorschüttung aufgegeben. Der Mengenstrom betrug ca. 0,5 kg/h. Nach 69 h wurde eine sehr gut rieselfähige Katalysatorschüttung erhalten, die problemlos abgesaugt werden konnte. Der Glühverlust des gereinigten

30 Katalysators lag zwischen 3 und 6 Gew.-%, als TOC-Gehalte im Eluat wurden Werte zwischen 5 und 30 mg/l gemessen.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise konnte der Zeitbedarf für den Katalysatorwechsel halbiert werden. Ferner wurde ein gereinigter Katalysator erhalten, dessen Gehalt an organischen Bestandteilen eine Deponierung erlaubte.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Aufarbeitung von zumindest teilweise desaktivierten Polymerisationskatalysatoren für die Polymerisation oder Co-Polymerisation von THF, die mit den Produkten der Polymerisation bzw. Co-Polymerisation von THF verunreinigt sind, bei dem der Polymerisationskatalysator durch Behandlung mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 80 bis 250 °C und
10 einem Absolutdruck von 0,5 bis 40 bar gereinigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 mit mindestens zwei Schritten, bei dem
 - (a) in einem ersten Schritt der Polymerisationskatalysator gereinigt und
 - (b) in einem zweiten Schritt der gereinigte Polymerisationskatalysator re-
15 generiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 zur Aufarbeitung von Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Schichtsilikaten.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3 zur Aufarbeitung von Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von säureaktivierten Montmorillonit.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Aufarbeitung von Polymerisationskatalysatoren für die Polymerisation oder Co-Polymerisation von
25 THF in Gegenwart von Telogenen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Aufarbeitung von Polymerisationskatalysatoren für die Polymerisation von THF in Gegenwart von Acetanhydrid als Telogen zu pTHF-Diacetat.
30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) der Gehalt der Polymerisationskatalysatoren an organischen

Bestandteilen auf < 10 Gew.-% Glühverlust des Trockenrückstandes und < 200 mg/l TOC im Eluat verringert wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß
5 der Polymerisationskatalysator in Schritt (b) durch Kalzinieren in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur > 200°C regeneriert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationskatalysator bei einer Temperatur von 400 bis 800°C während eines Zeit-
10 raums von 0,5 bis 24 h kalziniert wird.
10. Verwendung eines gereinigten Polymerisationskatalysators, wie er in einem Verfahren gemäß Anspruch (1) oder in Schritt (a) des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 3 bis 7 erhältlich ist, zur Depolymerisation von pTHF.
15
11. Verwendung eines regenerierten Polymerisationskatalysators, wie er in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9 erhältlich ist, für die Polymerisation oder Co-Polymerisation von THF in Gegenwart von Telo-
genen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J38/06 B01J21/20 B01J29/38 C08G65/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 268 345 A (MUELLER HERBERT) 7 December 1993 (1993-12-07) cited in the application	1-9
X	claim 1; examples	10, 11
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US INOOKA, MASAYOSHI ET AL: "Treatment of heavy oils" retrieved from STN Database accession no. 91:143103 CA XP002137032 abstract -& JP 54 033503 A (CHIYODA CHEMICAL ENGINEERING AND CONSTRUCTION CO., LTD., JAPAN) 12 March 1979 (1979-03-12) -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 May 2000

Date of mailing of the international search report

22/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00432

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 202 295 A (MCCAULEY JOHN R) 13 April 1993 (1993-04-13) column 24, line 47-53 _____	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00432

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5268345 A	07-12-1993	DE 4132895 A EP 0535515 A JP 5245385 A	08-04-1993 07-04-1993 24-09-1993
JP 54033503 A	12-03-1979	JP 1098033 C JP 56039835 B	27-05-1982 16-09-1981
US 5202295 A	13-04-1993	US 4957889 A US 5059568 A AT 81147 T AU 603881 B AU 1429888 A AU 604540 B AU 1488988 A BR 8805853 A BR 8806035 A CA 1306735 A DE 3875038 A EP 0305475 A EP 0305476 A JP 2504286 T JP 5067676 B JP 2500514 T US 4952544 A WO 8806614 A WO 8806488 A US 4995964 A US 4980047 A	18-09-1990 22-10-1991 15-10-1992 29-11-1990 26-09-1988 20-12-1990 26-09-1988 17-10-1989 17-10-1989 25-08-1992 05-11-1992 08-03-1989 08-03-1989 06-12-1990 27-09-1993 22-02-1990 28-08-1990 07-09-1988 07-09-1988 26-02-1991 25-12-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In zitionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00432

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J38/06 B01J21/20 B01J29/38 C08G65/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 B01J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 268 345 A (MUELLER HERBERT) 7. Dezember 1993 (1993-12-07) in der Anmeldung erwähnt	1-9
X	Anspruch 1; Beispiele	10, 11
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US INOOKA, MASAYOSHI ET AL: "Treatment of heavy oils" retrieved from STN Database accession no. 91:143103 CA XP002137032 Zusammenfassung -& JP 54 033503 A (CHIYODA CHEMICAL ENGINEERING AND CONSTRUCTION CO., LTD., JAPAN) 12. März 1979 (1979-03-12)	
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Schwallier, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00432

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 202 295 A (MCCAULEY JOHN R) 13. April 1993 (1993-04-13) Spalte 24, Zeile 47-53 _____	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00432

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5268345 A	07-12-1993	DE 4132895 A EP 0535515 A JP 5245385 A	08-04-1993 07-04-1993 24-09-1993
JP 54033503 A	12-03-1979	JP 1098033 C JP 56039835 B	27-05-1982 16-09-1981
US 5202295 A	13-04-1993	US 4957889 A US 5059568 A AT 81147 T AU 603881 B AU 1429888 A AU 604540 B AU 1488988 A BR 8805853 A BR 8806035 A CA 1306735 A DE 3875038 A EP 0305475 A EP 0305476 A JP 2504286 T JP 5067676 B JP 2500514 T US 4952544 A WO 8806614 A WO 8806488 A US 4995964 A US 4980047 A	18-09-1990 22-10-1991 15-10-1992 29-11-1990 26-09-1988 20-12-1990 26-09-1988 17-10-1989 17-10-1989 25-08-1992 05-11-1992 08-03-1989 08-03-1989 06-12-1990 27-09-1993 22-02-1990 28-08-1990 07-09-1988 07-09-1988 26-02-1991 25-12-1990

GEÄNDERTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Juli 2000 (27.07.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/43124 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 38/06,
21/20, 29/90, C08G 65/20

HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietstr. 10, D-67549
Worms (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00432

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Januar 2000 (20.01.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, SG, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 02 093.0 20. Januar 1999 (20.01.1999) DE

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des geänderten
internationalen Recherchenberichts: 7. Dezember 2000

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENDER, Volk-
mar [DE/DE]; Kaiserstuhl 39, D-67434 Neustadt (DE).
ELLER, Karsten [DE/DE]; Bayernstr. 45, D-67061
Ludwigshafen (DE). MEIER, Anton [DE/DE]; Pe-
ter-Paul-Rubens-Str. 8a, D-67134 Birkenheide (DE).

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe PCT Gazette Nr. 49/2000 vom 7. Dezember 2000,
Section II

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING pTHF POLYMERIZATION CATALYSTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG VON pTHF-POLYMERISATIONSKATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for processing at least partly deactivated polymerization catalysts for the poly-
merization or copolymerization of THF which are contaminated with the polymerization or copolymerization products of THF. The
inventive method comprises the following steps: (a) purifying in a first step the polymerization catalyst by treating it with water
vapor at a temperature of 80 to 250 °C and a pressure of 0.5 to 40 bar and preferably (b) regenerating the purified polymerization
catalyst in a second step.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Aufarbeitung von zumindest teilweise desaktivierten Polymerisationskatalysatoren für die
Polymerisation oder Co-Polymerisation von THF, die mit den Produkten der Polymerisation bzw. Co-Polymerisation von THF ver-
unreinigt sind, bei dem (a) in einem ersten Schritt der Polymerisationskatalysator durch Behandlung mit Wasserdampf bei einer
Temperatur von 80 bis 250 °C und einem Druck von 0,5 bis 40 bar gereinigt wird und vorzugsweise (b) in einem zweiten Schritt der
gereinigte Polymerisationskatalysator regeneriert wird.

WO 00/43124 A1

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J38/06 B01J21/20 B01J29/90 C08G65/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 268 345 A (MUELLER HERBERT) 7 December 1993 (1993-12-07) cited in the application	1-9
X	claim 1; examples	10,11
A	--- DATABASE CHEMABS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US INOOKA, MASAYOSHI ET AL: "Treatment of heavy oils" retrieved from STN Database accession no. 91:143103 CA XP002137032 abstract -& JP 54 033503 A (CHIYODA CHEMICAL ENGINEERING AND CONSTRUCTION CO., LTD., JAPAN) 12 March 1979 (1979-03-12) --- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 May 2000

Date of mailing of the international search report

01.09.00

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No

PCT/EP 00/00432

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 202 295 A (MCCAULEY JOHN R) 13 April 1993 (1993-04-13) column 24, line 47-53 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00432

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5268345 A	07-12-1993	DE 4132895 A	08-04-1993
		EP 0535515 A	07-04-1993
		JP 5245385 A	24-09-1993

JP 54033503 A	12-03-1979	JP 1098033 C	27-05-1982
		JP 56039835 B	16-09-1981

US 5202295 A	13-04-1993	US 4957889 A	18-09-1990
		US 5059568 A	22-10-1991
		AT 81147 T	15-10-1992
		AU 603881 B	29-11-1990
		AU 1429888 A	26-09-1988
		AU 604540 B	20-12-1990
		AU 1488988 A	26-09-1988
		BR 8805853 A	17-10-1989
		BR 8806035 A	17-10-1989
		CA 1306735 A	25-08-1992
		DE 3875038 A	05-11-1992
		DE 3875038 T	22-04-1993
		EP 0305475 A	08-03-1989
		EP 0305476 A	08-03-1989
		JP 2504286 T	06-12-1990
		JP 5067676 B	27-09-1993
		JP 2500514 T	22-02-1990
		US 4952544 A	28-08-1990
		WO 8806614 A	07-09-1988
		WO 8806488 A	07-09-1988
		US 4995964 A	26-02-1991
		US 4980047 A	25-12-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00432

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J38/06 B01J21/20 B01J29/90 C08G65/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 268 345 A (MUELLER HERBERT) 7. Dezember 1993 (1993-12-07) in der Anmeldung erwähnt	1-9
X	Anspruch 1; Beispiele	10,11
A	--- DATABASE CHEMABS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US INOOKA, MASAYOSHI ET AL: "Treatment of heavy oils" retrieved from STN Database accession no. 91:143103 CA XP002137032 Zusammenfassung -& JP 54 033503 A (CHIYODA CHEMICAL ENGINEERING AND CONSTRUCTION CO., LTD., JAPAN) 12. März 1979 (1979-03-12) --- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird, um diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01.09.00

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 202 295 A (MCCAULEY JOHN R) 13. April 1993 (1993-04-13) Spalte 24, Zeile 47-53 -----	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5268345 A	07-12-1993	DE 4132895 A	08-04-1993
		EP 0535515 A	07-04-1993
		JP 5245385 A	24-09-1993
JP 54033503 A	12-03-1979	JP 1098033 C	27-05-1982
		JP 56039835 B	16-09-1981
US 5202295 A	13-04-1993	US 4957889 A	18-09-1990
		US 5059568 A	22-10-1991
		AT 81147 T	15-10-1992
		AU 603881 B	29-11-1990
		AU 1429888 A	26-09-1988
		AU 604540 B	20-12-1990
		AU 1488988 A	26-09-1988
		BR 8805853 A	17-10-1989
		BR 8806035 A	17-10-1989
		CA 1306735 A	25-08-1992
		DE 3875038 A	05-11-1992
		DE 3875038 T	22-04-1993
		EP 0305475 A	08-03-1989
		EP 0305476 A	08-03-1989
		JP 2504286 T	06-12-1990
		JP 5067676 B	27-09-1993
		JP 2500514 T	22-02-1990
		US 4952544 A	28-08-1990
		WO 8806614 A	07-09-1988
		WO 8806488 A	07-09-1988
		US 4995964 A	26-02-1991
		US 4980047 A	25-12-1990